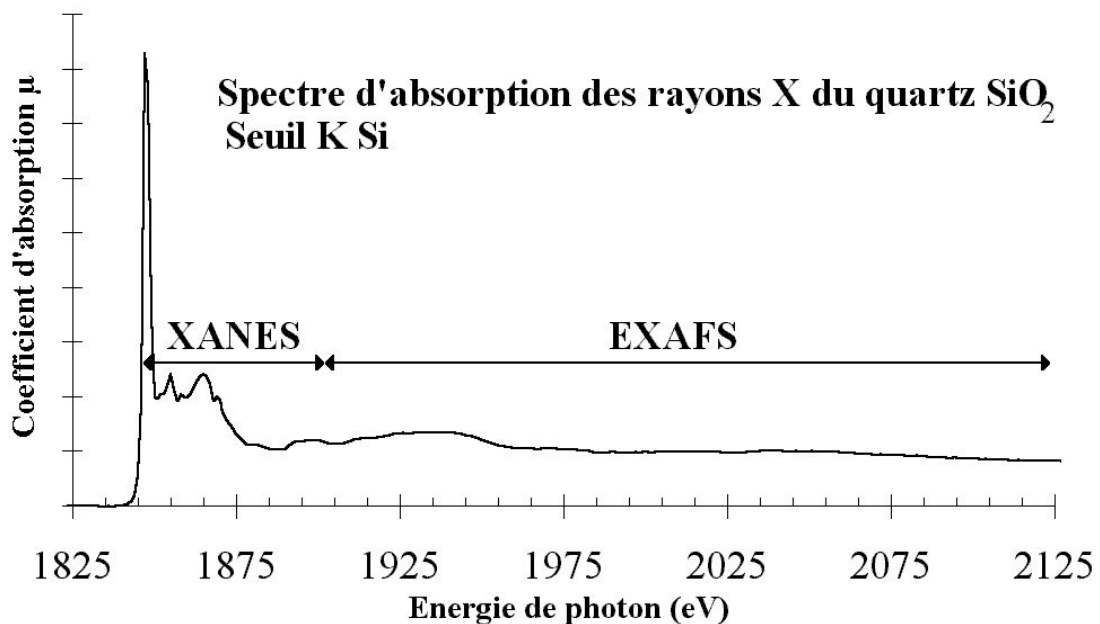
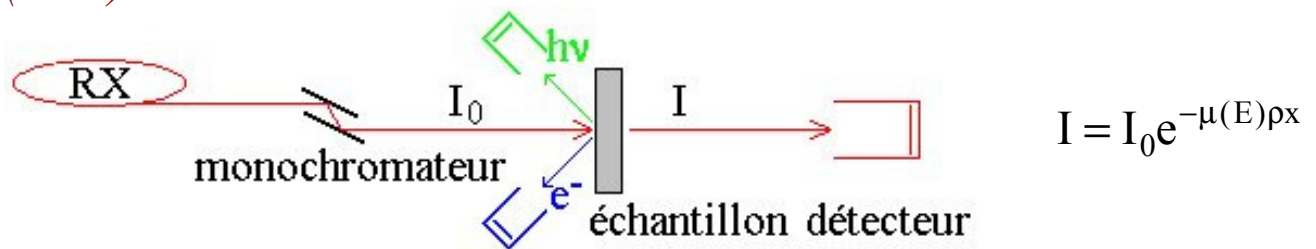


## Spectrométrie d'absorption des rayons X.

X-ray Absorption Spectroscopy - XAS,  
 X-ray Absorption Near Edge Structures - XANES,  
 Extended X-ray Absorption Fine Structures - EXAFS,  
 Surface EXAFS - SEXAFS.

### ➤ Spectre d'absorption X - Structures fines.

Processus d'absorption des rayons X  $\Leftrightarrow$  *Effet photoélectrique (seuil)*



Seuil d'absorption  $E_0$

$E - E_0 \leq 50$  eV, Structures fines complexes ➤ **XANES: X-ray Absorption Near Edge Structures**,

$E - E_0 \geq 50$  eV, Oscillations de grandes périodes et d'amplitudes décroissantes ➤ **EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structures**.

## Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

➤ Principe élémentaire du signal EXAFS,  $E - E_0 \geq 50$  eV.

→ *Le signal d'absorption X est proportionnel à la probabilité d'absorption  $\Omega$  des rayons X.*

$(E_i, \Phi_i)_{e^-} + h\nu \rightarrow (E_f, \Phi_f)_{e^-}$ , événement de probabilité  $\Omega$

### Règle d'Or de Fermi

$$\Omega(h\nu) \propto \sum_f |M_{i,f}|^2 \delta(h\nu + E_i - E_f)$$

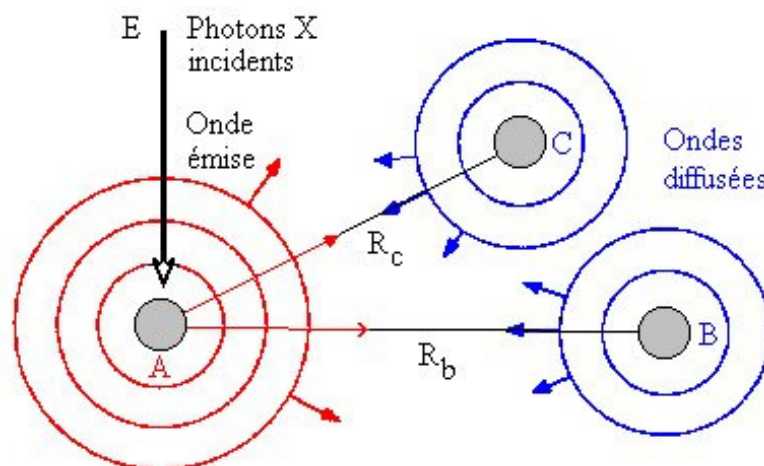
$$M_{i,f} = S_0^2 \int \Phi_i^*(\vec{r}) H \Phi_f(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\Omega$  probabilité d'absorption d'un photon X d'énergie  $h\nu$  par unité de temps,

$\Phi_i$  et  $\Phi_f$  fonctions d'onde monoélectroniques de l'état initial  $i$  d'énergie  $E_i$  et de l'état final  $f$  d'énergie  $E_f$ ,

$H$  hamiltonien d'interaction (photon, électron)

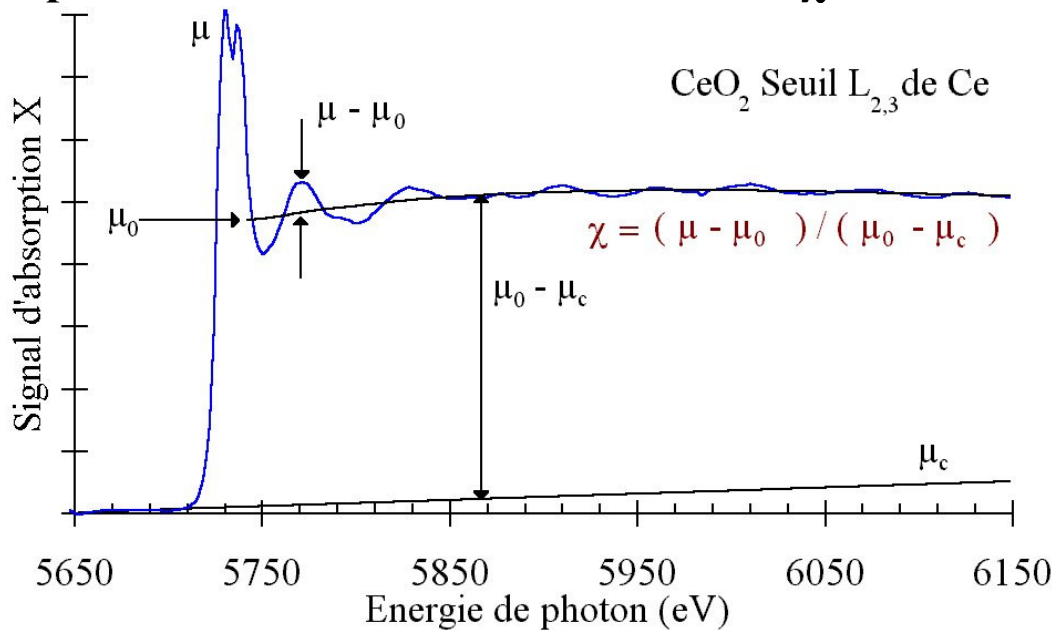
→ *Phénomène d'interférence de l'onde photoélectronique dans l'état final  $\Phi_f$  (Rétrodiffusion élastique par les atomes voisins),*



$$\Phi_f = \Phi_f^{directe} + \sum \Phi_f^{diffusée}$$

## Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS.

### ➤ Principe - Fonction d'interférence EXAFS $\chi$ .



### ➤ Principe - Formalisme du signal EXAFS.

$$\chi(k) = - S_0^2 \sum_f (N_j / k R_j^2) |f_j(k, R_j)| e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j / \lambda} \sin(2k R_j + \delta_j(k))$$

$$k = \sqrt{(2m / \hbar^2)(E - E_0)}, \quad E_0 \text{ énergie de seuil.}$$

#### Facteur de Phase

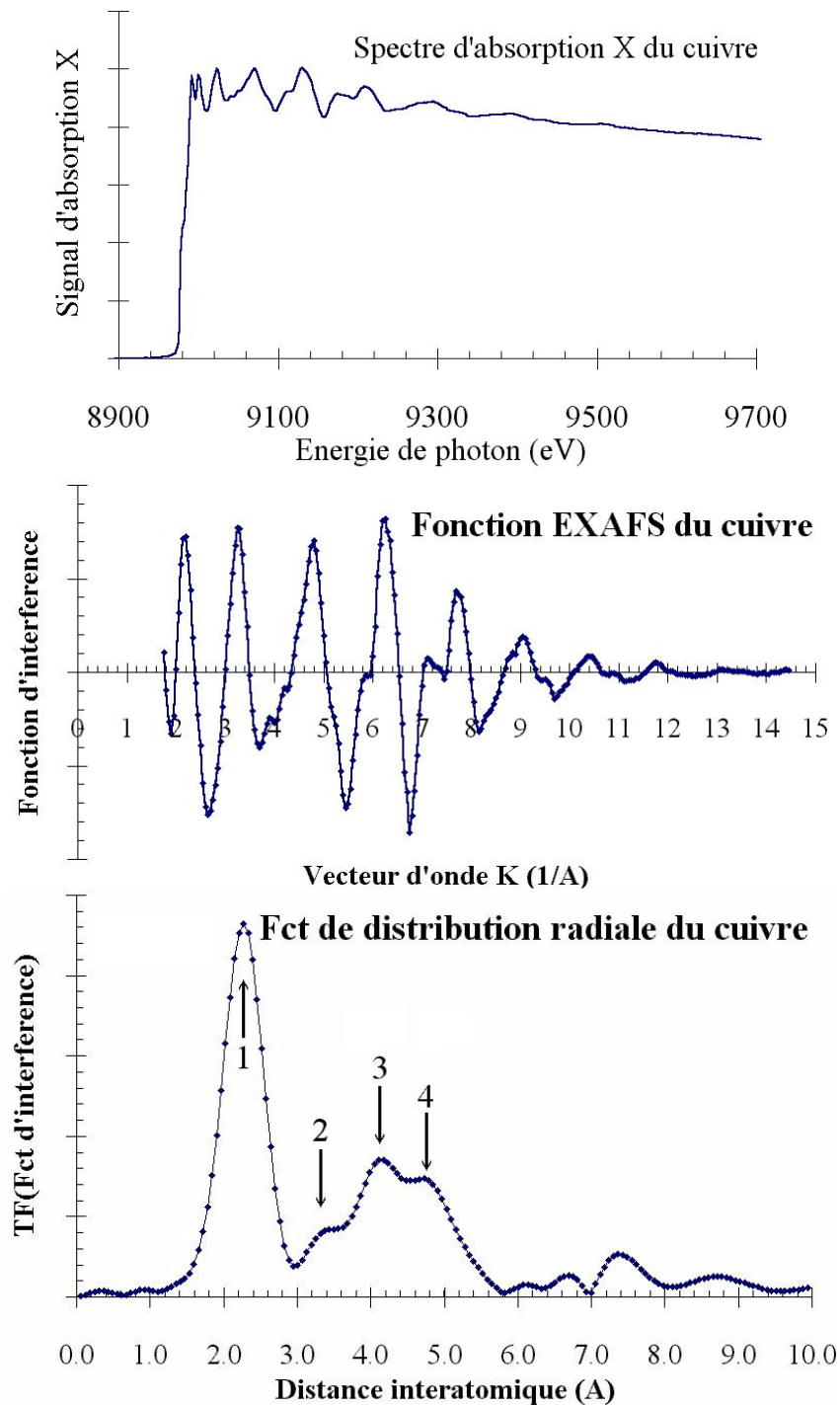
- .k vecteur d'onde de l'onde photoélectronique [1/L],
- .R<sub>j</sub> distance interatomique Absorbeur - Rétrodiffuseur J [L],
- .δ<sub>j</sub>(k) déphasage atomique [ø],

#### Facteur d'Amplitude

- .N<sub>j</sub> coordinence des atomes rétrodiffuseurs J [ø],
- .|f<sub>j</sub>(k, R<sub>j</sub>)| facteur de rétrodiffusion des atomes voisins J [L],
- .e<sup>-2k<sup>2</sup>σ<sub>j</sub><sup>2</sup></sup> facteur de Debye-Waller (désordre thermique / cristallographique)
- .e<sup>-2R<sub>j</sub>/λ</sup> probabilité d'un trajet aller - retour sans perturbation inélastique : diffusion élastique sur 2λ(E) → *sonde locale*.

## Spectrométrie d'absorption des rayons X - Signal EXAFS

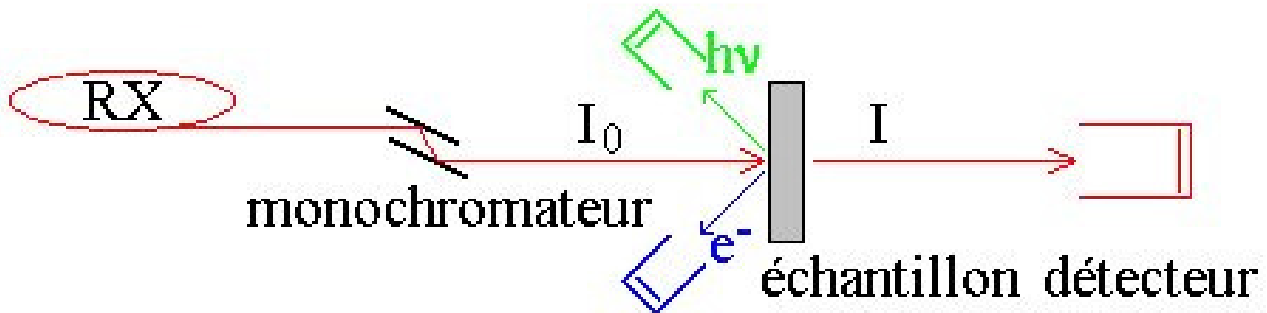
### ➤ Principe - Exploitation du signal EXAFS.



- Sonde structurale **locale** ( $N_J$ ,  $R_J$ ,  $\sigma_J$ ),
- Sonde structurale **sélective** (choix de l'atome absorbeur, énergie de seuil  $E_0$ ).

## Spectrométrie d'absorption des rayons X - Mise en oeuvre.

### ➤ Mise en œuvre de la spectrométrie d'absorption des rayons X.



**Système ultra-vide (UHV Ultra High Vacuum)**  $P \approx 1.10^{-10}$  mb

**Source de rayons X polychromatique intense,**

.source synchrotron de rayonnement X (LURE, ESRF, SOLEIL...),

**Monochromateur**

.cristaux de Bragg (double cristaux),

**Détecteur**

.de rayons X - chambre à ionisations,

.du signal du fluorescence X (désexcitation radiative),

.détection des électrons Auger (désexcitation non radiative),

.détection des électrons secondaires.

*Note* : le signal de photoélectrons prend en compte la diffraction des photoélectrons à la position du détecteur.

**Système d'acquisition et de traitement de données.**

## Spectrométrie d'absorption des rayons X - Applications.

### ➤ Applications.

*La spectrométrie EXAFS constitue **une sonde de la structure locale** autour de l'atome absorbeur choisi comme référence (énergie de seuil).*

.Étude d'environnements géométriques locaux dans tout type de matériaux: matériaux cristallisés et amorphes voire liquides,

Précision:

.distance interatomique  $\Delta R_j \approx 0.02 \text{ \AA}$ ,

.nombre de coordinence  $\Delta N_j \approx 20 \%$ .

.Étude de défauts de substitution, de non-stœchiométrie,

.Étude de transformations de phases,

.Étude de la structure géométrique d'agrégats de petites dimensions,

.Étude de l'adsorption (physisorption) et/ou de l'absorption (chimisorption) sur des surfaces solides: phénomène de catalyse, de réactions de surface...

## **Spectrométrie d'absorption des rayons X.**

- **Spectre d'absorption X - Structures fines.**
- **Principe élémentaire du signal EXAFS,  $E \geq 50$  eV.**
- **Principe - Fonction d'interférence EXAFS  $\chi$ .**
- **Principe - Formalisme du signal EXAFS.**
- **Principe - Exploitation du signal EXAFS.**
- **Mise en œuvre de la spectrométrie d'absorption des rayons X.**
- **Applications.**